



Em. prof. dr hab. inż. Henryk Bem

Łódź, 29.08.2016

Tel. 604469346, e-mail: henrybem@p.lodz.pl

Politechnika Łódzka

Międzyresortowy Instytut Techniki Radiacyjnej

Recenzja pracy doktorskiej mgr Iwony Bartosiewicz pt. „Biogeochemiczne zachowanie uranu i pierwiastków towarzyszących na terenach poeksploatacyjnych rud uranu w bloku karkonosko-izerskim”

Przedstawiona do recenzji praca doktorska została wykonana w Laboratorium Jądrowych Technik Analitycznych Instytutu Chemii i Techniki Jądrowej pod kierunkiem dr hab. Haliny Polkowskiej – Motrenko, prof. nadzw. IChTJ.

Zagadnienie negatywnego wpływu na środowisko hałd powstałych po górnictwie uranowym i związanej z tym konieczności ich rekultywacji jest dalej poważnym problemem ekologicznym w niektórych krajach Europy Wschodniej, głównie w Bułgarii, Czechach, Rumunii, Albanii, Polsce i na południowych terenach dawnej NRD. Ze względu na fakt, że przemysł wydobywania i wstępnej koncentracji rud uranowych na tych obszarach był pod wyłączną kontrolą dawnego ZSRR, skala dewastacji i dalszych potencjalnych zagrożeń dla środowiska w pobliżu tych zakładów mogła być ujawniona dopiero po jego rozpadzie. W Polsce zaprzestano wydobywania rud uranowych w 1963 r. Ocenia się, że od 1948 r. wydobyto około 600 ton uranu w postaci rudy o zawartości tego pierwiastka około 0,2 %, przede wszystkim z kopalń w Kowarach i Radoniowie. Pozostawione hałdy rud poflotacyjnych dalej zawierają jednak zwiększone w stosunku do normalnych gleb, stężenia uranu, metali ciężkich oraz radu i wydzielającego się z nich radonu.

W ramach w realizacji programu UE PHARE pt. „Koncepcja rekultywacji skutków działalności górnictwa rud uranu w krajach Europy Środkowej i Wschodniej” dokonano w początku lat 90-tych ubiegłego stulecia bilansu górnictwa uranu w Polsce, sformułowano ogólne koncepcje remediacji tych terenów i rozpoczęto stabilizację i rekultywację hałdy w Kowarach oraz stawu z wodami poflotacyjnymi. Pod koniec lat 90-tych wykonano również szereg wyrwykowych badań zawartości radionuklidów w złożach hałd pouranowych, głównie przez naukowców z AGH, Politechniki Wrocławskiej i CLORu. Brak było jednak



Międzyresortowy Instytut Techniki Radiacyjnej
93-590 Łódź, ul. Wróblewskiego 15, budynek C2
tel. 42 631 31 88, 42 631 31 05, fax 42 631 30 87, www.mitr.p.lodz.pl
e-mail mitr@mitr.p.lodz.pl



kompleksowej analizy i oceny zagrożeń dla środowiska zarówno radiologicznych, związanych z podwyższonymi stężeniami w hałdach uranu i jego promieniotwórczych pochodnych, jak i chemicznych spowodowanych obecnością w nich również metali ciężkich.

Należy pokreślić, że w opublikowanym w 2011 r. raporcie UE „Situation concerning uranium mine and mill tailings in the European Union” stwierdzono konieczność dalszych prac rekultywacyjnych oraz długoterminowego monitoringu wokół takich terenów.

Dlatego z zainteresowaniem obserwowałem aktywne podjęcie tej tematyki przez zespół prof. Haliny Polkowskiej-Motrenko, które zaowocowało dotychczas kilkoma pracami zamieszczonymi w dobrych czasopismach. Mgr Iwona Bartosiewicz jest współautorem pięciu artykułów opublikowanych na ten temat.

Przedstawiona do recenzji praca doktorska jest zbiorczym ujęciem problemu potencjalnych zagrożeń chemicznych poprzez analizę zawartości uranu i kilkunastu innych pierwiastków w próbkach gleb pobranych w kilkudziesięciu miejscach hałd pokopalnianych w Kowarach, Radoniowie i Kopańcu. Obejmuje także badania biogeochemicznego zachowania się w tym środowisku wybranych pierwiastków.

Zamierzenia te doktorantka w pełni wykonała poprzez realizację czterech celów częściowych:

- opracowanie i optymalizację analizy uranu i metali towarzyszących mu w próbkach gleb
- opracowanie i optymalizację procedury oznaczania tych samych pierwiastków w materiałach roślinnych
- wytypowanie roślin zdolnych do kumulacji uranu i innych pierwiastków , w tym lantanu, oraz analiza zawartości w nich tych pierwiastków
- przeprowadzenie frakcjonowania składników gleby za pomocą analizy sekwencyjnej oraz analizę przydatności pojedynczych metod ekstrakcji do określenia mobilności wybranych pierwiastków w badanych glebach

Chciałbym podkreślić, że przedstawione badania układają się w logiczną całość dającą nie tylko obraz zakresu stężeń metali w obiektach i potencjalnych ich uwolnień do środowiska, przede wszystkim wodnego, ale również są wskazówką dotyczącą ewentualnej dalszej ich eksploatacji mającej na celu pozyskanie cennych pierwiastków np. lantanowców.

Układ pracy jest typowy dla rozpraw doktorskich. Po krótkim wstępie, rozdział drugi zatytułowany jako część literaturowa zawiera ogólny ale w zasadzie wystarczający opis występowania i geochemii uranu i jego obiegu w przyrodzie. Piszę ”w zasadzie wystarczający”, bo np. szkoda, że doktorantka nie cytuje prac prof. Flis - Pietrzak dotyczących występowania izotopów uranu w diecie i organizmach populacji dolnośląskiej w porównaniu z resztą kraju.

Drugi wątek tej części pracy dotyczy metod oznaczania uranu, ze szczególnym uwzględnieniem spektrometrii masowej z jonizacją w plazmie indukcyjnie sprzężonej (ICP MS). Tutaj, podobnie jak i w następnym podrozdziale dotyczącym metod przeprowadzenia próbek

środowiskowych do roztworu, doktorantka wykazała bardzo dobre przygotowanie teoretyczne do wykonania zamierzonych celów eksperymentalnych. Obecnie nie ulega wątpliwości, że metoda ICP MS spowodowała, że większość licznych metod oznaczania uranu ma już charakter historyczny i autorka słusznie omówiła je bardzo skrótowo, choć powinna wspomnieć np. o kinetycznej fosforymetrii, bo tego rodzaju przyrządy do jego oznaczania są dalej oferowane na rynku analizy chemicznej. W obszernym omówieniu metody ICP MS brakuje mi omówienia wariantu z laserową ablacją, który w swym założeniu eliminuje uciążliwy etap roztwarzania próbek.

Ten ważny etap przygotowania próbek do analizy w klasycznym wariancie ICP MS został omówiony w kolejnym fragmencie części literaturowej. Pomimo istotnych postępów w dziedzinie, jak to uprzednio określano, mineralizacji próbek stałych poprzez ich roztwarzanie w układach zamkniętych z podgrzewaniem mikrofalowym nie ma jednej uniwersalnej procedury dla różnych próbek. Każda matryca wymaga starannego doboru składu mieszaniny roztwarzającej i późniejszej analizy odzysku z niej poszczególnych pierwiastków. Dobra znajomość literatury pozwoliła doktorantce na właściwy wybór metody poprzez sprawdzenie tylko kilku wariantów roztwarzania dla gleb i materiału roślinnego oraz wykorzystanie jednej z metod ekstrakcji sekwencyjnej do określenia mobilności i biodostępności wybranych pierwiastków w badanych glebach.

Właściwa część pracy, czyli opis i dyskusja wykonanych eksperymentów, nie tylko ze względu na obszerny zakres, zasługuje na wyróżnienie.

Miałem już przyjemność podkreślić w uprzednich recenzjach dla Rady Naukowej IChTJ, że części eksperymentalne prac doktorskich świadczą o bardzo dobrej radioanalitycznej szkole, w jakiej dojrzewają współpracownicy prof. Rajmunda Dybczyńskiego, a teraz prof. Haliny Polkowskiej - Motrenko. Tok analizy chemicznej w niniejszej pracy jest również wzorowy.

Mgr Iwona Bartosiewicz rozpoczęła eksperymentalną część pracy od wyboru metody roztwarzania zarówno dla gleb jak i dla materiału roślinnego. Do uzyskania najwyższego odzysku uranu (~90%) konieczne było dodanie do mieszaniny kwasu fluorowodorowego, którego jony fluorkowe po wprowadzeniu do plazmy mogą stopniowo niszczyć dysze szklane. Dlatego procedura roztwarzania mieszaniną $\text{HNO}_3 + \text{HF}$ zaproponowana przez doktorantkę zawiera w końcowym etapie kompleksowanie jonów F^- kwasem borowym i następnie ich usuwanie. Wpływ kwasu borowego na oznaczanie wybranych pierwiastków został oczywiście przez doktorantkę uwzględniony. Po ustaleniu optymalnych warunków pracy spektrometru ICP MS i wyznaczeniu liniowości spektrometru możliwe stało się obliczenie granicy wykrywalności LOD i oznaczalności LOQ z założoną precyzją. Wzór podany na str. 90:

$$LOQ = 10 \sigma$$

powinien być opatrzony uwagą, że dotyczy on oznaczania z błędem względnym ~10 %. W tym miejscu chciałbym zwrócić uwagę na drobny błąd edytorski. Do analizy zapewne pobierano nie 0,25 mg a 0,25 g próbki. Ta pierwsza masa próbki nie zapewniła by podstawowych warunków

analizy tzn. jej homogeniczności i reprezentatywności, a poza tym względna niepewność standardowa oznaczania masy byłaby dużo większa niż 0,03%.

Wyznaczone limity LOQ opracowanej metodyki były dla oznaczanych pierwiastków z reguły niższe od 1 µg/l z wyjątkiem Mo, Zn i Fe ale i dla tych pierwiastków, podobnie jak dla niektórych pierwiastków ziem rzadkich występujących w ultraśldowych ilościach, oszacowana przez autorkę tzw. niepewność rozszerzona nie przekraczała 16 %. Umieszczone w tabelach 23-25 wyniki oznaczania 29 pierwiastków w 6 materiałach referencyjnych o matrycach zbliżonych do oznaczanych próbek gleb w pełni pozytywnie weryfikują zastosowaną procedurę analityczną. Od razu w tym miejscu chciałbym zaznaczyć, że ta moja uwaga dotyczy również analizy materiału roślinnego oraz oznaczeń w różnych frakcjach analizy sekwencyjnej gleb, co ostatecznie zostało potwierdzone dobrym rezultatem w porównaniu międzylaboratoryjnym zorganizowanym przez MAEA w 2011 r.

Opracowaną metodykę autorka z powodzeniem wykorzystała do wielopierwiastkowych oznaczeń w materiałach mineralnych próbek gleb pobranych z sortowni i przy wejściu do sztolni w Kowarach oraz hałd w Radoniowie i Kopańcu. W każdej z tych lokalizacji pobrano od 4 do 9 próbek, a podane w tabelach wyniki są wartościami średnimi z czterech wyników dla każdej próbki. Jestem pełen uznania dla ogromu pracy doświadczalnej jaką wykonała mgr Iwona Bartosiewicz.

Analiza wyników wskazuje, że w miejscach poboru próbek w Kowarach i Radoniowie zawartość uranu i innych metali ciężkich może zmieniać się znacznie np. uranu w Kowarach od 5,3 do 760 mg/kg przy medianie wynoszącej 27,7 mg/kg. Podobne różnice występują dla próbek z Radoniowa. Świadczy to o tym, że większość próbek pobrana została z miejsc poddanych w różnym stopniu rekultywacji. Natomiast stężenia uranu, podobnie jak i innych ważnych metali w próbkach z hałdy w Kopańcu, wykazują mniejszy rozrzut, a zawartość uranu jest tam najwyższa i wynosi od 455 do 636 mg/kg. Ta podwyższona zawartość uranu w powierzchniowej warstwie hałdy w Kopańcu znalazła potwierdzenie w wyznaczonych w innych pracach, wyraźnie wyższych mocach dawki promieniowania γ nad powierzchnią tej hałdy. Uzyskane wyniki wyraźnie wykazują, że nawet dla hałdy Kopańcu przy stężeniu uranu $\sim 0,05$ % jej rekultywacja pod kątem wydobywania uranu jest nieopłacalna, bo o wiele tańszym i technologicznie prostszym sposobem pozyskania uranu dla naszej energetyki jądrowej byłaby jego ekstrakcja z kwasu fosforowego otrzymywanego z przeróbki apatytów w Policach. Również stężenia lantanu rzędu kilkunastu mg/kg są we wszystkich badanych hałdach zbyt niskie aby odzysk jego i innych lantanowców stosowanych w elektronice był opłacalny.

Druga bardzo interesująca z punktu widzenia ekologii część pracy dotyczy transportu wybranych pierwiastków z podłoża glebowego do kilkunastu różnego gatunku roślin wegetujących na badanych hałdach. Po opracowaniu i sprawdzeniu metodyki pomiaru ICP MS dla matryc roślinnych, doktorantka zmierzyła zawartość kilkunastu najważniejszych pierwiastków w

bezpośrednim podłożu tych roślin oraz w ich korzeniach, łodygach i liściach, a w kilku przypadkach dodatkowo w kwiatach.

W oparciu o otrzymane wyniki dla różnych części roślin rosnących na hałdach i w jej otoczeniu, w pracy dodatkowo wyznaczono ważne dla ekologii parametry: tzw. BAC (Biological Accumulation Factor) jako stosunek stężenia danego pierwiastka w liściach do jego stężenia w podłożu glebowym rośliny oraz BCF (Biological Concentration Factor) czyli stosunek stężenia pierwiastka w korzeniach do stężenia w glebie. Te dwa wskaźniki obrazują migrację poszczególnych pierwiastków z gleby do flory w danym ekosystemie i mogą być praktycznie wykorzystane np. do fitoremediacji skażonych powierzchniowo metalami terenów. Jak wynika z badań szereg roślin wykazuje wartości $BCF > 1$ nie tylko dla uranu ale również dla Mn, Zn i Sr. Moim zdaniem na szczególną uwagę zasługuje komosa, potocznie zwana lebiodą, roślina spożywana przez ubogą ludność w czasach wojen, dla której współczynnik BCF dla uranu wynosi 7,3 a BAC powyżej 0,5. Oznacza to, że uran (i kilka innych ważnych biologicznie pierwiastków) jest wydajnie transportowany z korzenia do liści rośliny, a więc może być ona wykorzystana do dalszych doświadczeń dotyczących fitoremediacji terenów w pobliżu hałd, gdzie uran przenoszony jest na powierzchnię gleby w wyniku resuspensji pyłów z hałd.

Istotną częścią pracy są badania mobilności i biodostępności metali obecnych w hałdach kopalnianych. Mgr Iwona Bartosiewicz wykorzystała tu zmodyfikowany wariant ekstrakcji sekwencyjnej BCF, w której otrzymuje się cztery frakcje: wymienną i węglanową, związaną z tlenkami żelaza i frakcję organiczną. oraz stałą pozostałość. Zawartość uranu i innych ważniejszych pierwiastków w tych frakcjach i w pozostałości została precyzyjnie oznaczona. Badania wykazały, że obecny w hałdach uran i inne metale są w różnym stopniu obecne w poszczególnych frakcjach ekstrakcyjnych, a pewnym zaskoczeniem dla mnie jest duży udział $> 20\%$ całkowitego uranu we frakcji organicznej. Jak doktorantka słusznie zauważa, największe zagrożenie dla środowiska stwarzają te hałdy, w których udział metali jest najwyższy w dwóch pierwszych frakcjach. Należy podkreślić, że badania na taką skalę sekwencyjnej ekstrakcji gleb z terenów kopalń uranowych są badaniami pionierskimi.

Do oceny zdolności mobilności metali w glebach na hałdach autorka zastosowała również kilka wariantów pojedynczych ekstrakcji: $1M\ NH_4NO_3$; $0,5M\ HCl$; $0,43M\ CH_3COH$ oraz $0,05M\ EDTA$. Stopień wymycia uranu i innych metali był najwyższy dla $0,5\ M\ HCl$ i z dobrym przybliżeniem był równy łącznemu wymyciu w trzech frakcjach analizy sekwencyjnej BCR, a więc może być wykorzystany do określenia granicznych wartości mobilności metali w hałdach. Jak należało się spodziewać w przypadku pozostałych ekstrahentów, symulujących w przybliżeniu moc jonową przeciętnych wód glebowych, stopień wymycia metali był niższy i wahał się od kilku do kilkunastu procent dla Cu, Co i Mn.

Badania ekstrakcji sekwencyjnej pozwoliły także na obliczenie tzw. wskaźnika oceny stopnia zagrożenia środowiska związanego z obecnością różnych form geochemicznych metali RAC (Risk Assessment Code). Wskaźnik ten definiuje się jako stosunek udziału metalu przechodzącego do frakcji jonowymiennej i węglanowej do jego całkowitej zawartości w glebie. W przypadku uranu wskaźnik RAC dla Kowar waha się od 11 do 35 %, co wskazuje na średni i wysoki stopień potencjalnego zanieczyszczenia środowiska. Natomiast w przypadku Kopańca ten sam wskaźnik dla uranu jest niższy i waha się od 3,6 do 15 %. Jednak ze względu na wyższe stężenia uranu w tej hałdzie potencjalne zagrożenie zanieczyszczenia środowiska jest tam wyższe.

Cała praca napisana jest poprawną polszczyzną i wyróżnia się staranną edycją. Jednak z obowiązku recenzenta muszę zwrócić uwagę na pewne drobne nieścisłości i dyskusyjne sformułowania np.:

- na str. 6 autorka omawiając izotopy uranu pisze: „trzy z nich są izotopami trwałymi” podając równocześnie okresy połowicznego zaniku. Powinno być: „Trzy z nich o długich okresach połowicznego zaniku występują w przyrodzie”

- na str.31 termin „uranu zainhalowanego z kurzem” jest niezręczny; lepiej brzmi „uranu wchłoniętego z kurzem,” bo część cząstek pyłu o większych średnicach przedostaje się również do układu pokarmowego

- na tej samej stronie przy omawianiu obecności uranu w organizmie należałoby podać odnośniki do prac prof. Pietrzak-Flis.

na str. 35 jest drobny błąd edytorski: skażenie po awarii w Tomsku objęło obszar ~1500 km², a nie 1500 m²

- na str. 68: podana mapa zawiera dodatkowo 40 punktów poboru próbek gleby z innej pracy i jest myląca

- na str.73 stwierdzenie „tłumienie sygnału uranu spowodowane matrycą próbki jest najmniejsze, gdy jako wzorzec wewnętrzny zastosowany jest ¹¹⁵In jest nieprecyzyjne. Ten izotop dodawany w ultra śladowych ilościach nie wpływa na tłumienie sygnału w technice ICP MS, ale obserwowane w różnych matrycach tłumienia jego sygnału najlepiej odwzorowują występujące równocześnie zmiany intensywności sygnału ²³⁸U.

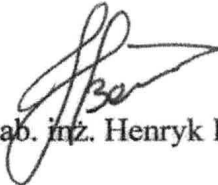
- na str. 211 podana obliczona średnia zawartość uranu w glebie wynosząca 177 mg/kg nie może być reprezentatywna dla całego bloku karkonosko-izerskiego, gdyż odnosi się tylko do trzech specyficznych lokalizacji zbadanych w tej pracy.

Reasumując, chciałbym podkreślić, że część moich uwag ma charakter dyskusyjny i nie wpływają one na pozytywną ocenę całości pracy. Doktorantka uzyskała szereg wartościowych rezultatów pozwalających na aktualną ocenę zagrożenia wynikającego z możliwości transportu z badanych hałd uranu i innych pierwiastków do środowiska .

Biorąc pod uwagę kunszt analityczny jaki wykazała mgr Iwona Bartosiewicz w pomiarach tak

trudnych matryc oraz kompleksowy zakres badań uwzględniających biogeochemiczne zachowanie się uranu i towarzyszących mu pierwiastków w środowisku poeksploatacyjnych hałd uważam, że praca zasługuje na wyróżnienie.

W moim przekonaniu praca spełnia warunki określone w Rozporządzeniu Ministra Edukacji Narodowej i Sportu z dn. 15 stycznia 2004 r. w sprawie szczegółowego trybu przeprowadzania czynności w przewodach doktorskich i wnioskuję o dopuszczenie tej rozprawy przez Radę Naukową IChTJ do dalszych etapów postępowania związanego z nadaniem mgr Iwonie Bartosiewicz stopnia doktora nauk chemicznych.


Prof. dr hab. inż. Henryk Bem

Łódź dn. 29.08. 2016r.